



**University of  
Zurich**<sup>UZH</sup>

**Zurich Open Repository and  
Archive**

University of Zurich  
University Library  
Strickhofstrasse 39  
CH-8057 Zurich  
[www.zora.uzh.ch](http://www.zora.uzh.ch)

---

Year: 2019

---

## **Trendbericht Theoretische Chemie: Schwingungsspektroskopie mit Ab-initio-Molekulardynamik**

Luber, Sandra

DOI: <https://doi.org/10.1002/nadc.20194090382>

Posted at the Zurich Open Repository and Archive, University of Zurich

ZORA URL: <https://doi.org/10.5167/uzh-183175>

Journal Article

Accepted Version

Originally published at:

Luber, Sandra (2019). Trendbericht Theoretische Chemie: Schwingungsspektroskopie mit Ab-initio-Molekulardynamik. Nachrichten aus der Chemie, 67(11):61-64.

DOI: <https://doi.org/10.1002/nadc.20194090382>

# Schwingungsspektroskopie mit *ab initio* Molekulardynamik

Schwingungsspektroskopie ist ein essentieller Bestandteil der taeglichen Arbeit in der Chemie und angrenzenden Gebieten. Dank besserer Methoden und Computerausstattung spielt Modellierung eine immer wichtigere Rolle. Infrarot (IR)- und Ramanspektren werden beispielsweise heutzutage routinemaessig berechnet. Hierzu wird i.d.R. die Geometrie des Systems, das untersucht werden soll, optimiert (d.h. man nimmt eine Temperatur von 0 K an) und eine Normalmodenanalyse durchgefuehrt. Diese beruht auf der harmonischen Naeherung, wobei auch darueber hinausgehende, computerintensivere statische Ansaetze moeglich sind.

Eine Alternative dazu ist die Verwendung dynamischer Methoden. Hier ist insbesondere die sogenannte *ab initio* Molekulardynamik (AIMD) im Fokus des Berichts. Diese beruht auf einer klassischen Beschreibung der Atomkerne, die mit Newtonscher Bewegungsgleichung propagiert werden unter Beruecksichtigung der mit einer quantenchemischen Elektronenstrukturmethode berechneten Kraefte. Verwendet werden heutzutage meist die Car–Parrinello und Born–Oppenheimer MD-Varianten.<sup>1)</sup> Aufgrund des guten Kompromisses zwischen Genauigkeit und Rechengeschwindigkeit ist (Kohn-Sham) Dichtefunktionaltheorie (DFT) der de facto Standard fuer die verwendete Elektronenstrukturmethode auf diesem Gebiet (DFT-MD). Nichtsdestotrotz resultiert dies in einem signifikant hoeheren Rechenaufwand verglichen zu einer allgemein ueblichen statischen Normalmodenanalyse. Besondere Herausforderungen auf diesem Gebiet sind deshalb effiziente Methoden fuer die Berechnung der Spektren und eine ideale Nutzung von Computereinrichtungen. Im Gegensatz zu den statischen Ansaetzen werden in der MD Schwingungsspektren durch Zeitkorrelationsfunktionen bestimmter Eigenschaften erhalten. Das System kann bei Umgebungsbedingungen (z.B. Raumtemperatur und Atmosphaerendruck) modelliert werden, was eine realistischere Beschreibung — z.B. naeher an den experimentellen Bedingungen — erlaubt. Darueber hinaus sind bestimmte anharmonische Effekte beruecksichtigt, da keine harmonische Form der Potentialenergieoberflaeche angenommen wird.<sup>2)</sup>

## **Von der Gasphase zur kondensierten Phase mit AIMD**

Abgesehen von Molekülen in der Gasphase sind oft kondensierte Phasen wie Flüssigkeiten und Festkörper von Interesse. Statische Ansätze vernachlässigen oft Lösungsmittelleffekte komplett oder berücksichtigen diese mittels approximativen Kontinuumsmodellen oder wenigen expliziten Lösungsmittelmolekülen. Hier weist die AIMD einen entscheidenden Vorteil auf, da sie die komplexe Dynamik des Systems und dessen Umgebung beschreiben kann. So erlaubt die AIMD eine verbesserte Untersuchung der konformationellen Flexibilität des Substrates, der (Lösungsmittel-)Umgebung sowie z.B. der Wasserstoffbrückenbindungen und deren Netzwerke. Ein weiterer Vorteil des AIMD-Ansatzes ist der direkte Erhalt der Bandenform im Spektrum, die wertvolle Informationen über das System enthält, während der statische Ansatz per se nur ein diskretes Linienspektrum liefert. Für eine angemessene Darstellung der kondensierten Phase werden normalerweise periodische Randbedingungen verwendet, was die Berechnung bestimmter Schwingungsspektren komplexer macht verglichen zu einem nichtperiodischen Ansatz.

## **IR- und Ramanspektroskopie**

Die Berechnung von IR-Spektren mittels AIMD ist relativ weitverbreitet und erfordert keine rechenzeitintensive Berechnung von Eigenschaften, da die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Dipolmoments benötigt wird. So werden z.B. Spektren in der Gasphase berechnet sowie IR-/THz-Spektren in Flüssigkeiten (siehe z.B. Ref. <sup>3)</sup>). Ansätze für die annähernde Simulation von Anregungs-Abfrage-Spektroskopie wurden kürzlich auch vorgeschlagen.<sup>4)</sup>

Für Raman-Spektren wird der elektrische Dipol-elektrische Dipol Polarisierbarkeitstensor gebraucht. Dieser kann für (nicht-)periodische Systeme effizient durch Response-Theorie (üblicherweise mit Dichtefunktionalstörungstheorie <sup>5,6)</sup>) erhalten werden, was Vorteile hinsichtlich Genauigkeit und Rechenaufwand aufweist im Vergleich zu Ansätzen basierend auf finiten Differenzen. Ersteres wurde kürzlich u.a. in das CP2K-Programm implementiert.<sup>6)</sup>

## **Neue Analysemethoden für lokale Eigenschaften**

Abgesehen von der Analyse des Spektrums, das für das gesamte Modellsystem erhalten wird, liefert eine tiefergehende Auswertung hinsichtlich der Beiträge einzelner Bestandteile des berechneten Systems (z.B. bestimmte funktionelle Gruppen, einzelne Moleküle in einer Flüssigkeit) wertvolle Informationen. Für IR-Spektren sind demnach

lokale elektrische Dipolmomente wuensenswert. Da der Positionoperator fuer periodische Randbedingungen nicht klar definiert ist, ist der Standardweg in diesem Fall die Verwendung von maximal lokalisierten Wannierfunktionen.<sup>7)</sup> Dies kann jedoch zu einem erheblichen zusaetzlichen Rechenaufwand und — fuer manche Systeme — zu Artefakten fuehren. Als Alternative fuer die Bestimmung von lokalen Eigenschaften wurde daher die Verwendung von (periodischer) Subsystem-DFT (DFT-Einbettung) vorgeschlagen.<sup>8)</sup> Bei dieser Technik wird die elektronische Dichte des gesamten Systems als Summe von elektronischen Dichten ausgewaehlter Teilsysteme dargestellt, was einen attraktiven Zugang zu deren lokalen Eigenschaften (wie lokalen elektrischen Dipolmomenten) eroeffnet. Fuer die Subsysteme wird die weitverbreitete Kohn–Sham Formulierung von DFT verwendet, wohingegen die Interaktion zwischen den Subsystemen mit Hilfe von Hohenberg–Kohn DFT beschrieben wird. Ein anderer Weg zu lokalen elektrischen Dipolmomenten stellt die Voronoi-Zerlegung der elektronischen Dichte dar.<sup>9)</sup> Abgesehen davon wurde z.B. im Rahmen der Dichtefunktionalstoerungstheorie ein effizienter Weg zu lokalen Polarisierbarkeiten ohne die Verwendung von maximal lokalisierten Wannierfunktionen vorgestellt.<sup>6)</sup>

## **Spektroskopie fuer chirale Systeme**

Schwingungszirkulardichroismus (vibrational circular dichroism, VCD) und Raman optische Aktivitaet (ROA), die chirale Varianten der IR- bzw. Raman-Spektroskopie, sind gaengige Methoden fuer die Untersuchung von chiralen Systemen. Fuer die Berechnung von VCD-Spektren mittels AIMD benoetigt man neben dem elektrischen Dipolmoment auch das magnetische Dipolmoment. Basierend auf der Voronoi-Zerlegung von elektronischen Dichten aus AIMD-Simulationen koennen letztere approximativ via einer klassischen Naeherung berechnet werden.<sup>10)</sup> Eine vollstaendig ab initio-basierte Berechnung von VCD-Spektren mit AIMD wurde ausserdem mit Stoerungstheorie erreicht.<sup>11)</sup>

Fuer die Modellierung von ROA benoetigt man zusaetzlich zu dem fuer Raman berechneten Polarisierbarkeitstensor weitere Tensoren, die elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolwechselwirkungen enthalten. Analog zu der Vorgehensweise fuer VCD wurden diese naeherungsweise basierend auf einer Voronoi-Zerlegung ueber einen klassischen Ansatz mit finiten Differenzen erhalten.<sup>12)</sup> Im Gegensatz dazu wurde Stoerungstheorie verwendet, um eine gaenzlich auf ab initio-Ansaetzen beruhende Methode fuer die Berechnung von ROA fuer AIMD zu entwickeln,<sup>13)</sup> auch fuer die kondensierte Phase.<sup>14)</sup> AIMD-Simulationen haben sich z.B. als aeusserst hilfreich erwiesen fuer die Erforschung der

ersten optischen Aktivitätspektren einer ionischen Flüssigkeit, wofür eine induzierte Chiralität des — im Prinzip achiralen — Gegenions gefunden wurde.<sup>15)</sup> Eine neuartige Analyseverfahren basierend auf lokalisierten Molekülorbitalen erleichtert ferner die Untersuchung des vielschichtigen Zusammenspiels verschiedener Teilsysteme im untersuchten System und die damit verbundene Entstehung der Banden im Spektrum.<sup>16)</sup>

## **Untersuchung von Grenzflächen**

Grenzflächen sind omnipräsent und können mit Schwingungsspektroskopischen Methoden untersucht werden. In den letzten Jahren wurde v.a. Summenfrequenzspektroskopie mehr und mehr dazu verwendet. Diese beruht auf einem nicht-linearen optischen Prozess. Erste AIMD-Ansätze basierend auf maximal lokalisierten Wannierfunktionen wurden z.B. für Flüssig-Flüssig- oder Flüssig-Eis-Grenzflächen präsentiert (siehe z.B. Ref. <sup>17)</sup>). Darüber hinaus wurde Störungstheorie verwendet, um auf effiziente Weise das Summenfrequenzsignal von Molekülen auf einer Halbleiteroberfläche zu modellieren,<sup>18)</sup> welche für diverse Anwendungen, wie z.B. der Katalyse, von Interesse ist und ein attraktives neues Gebiet für diese Art von Spektroskopie eröffnet.<sup>19)</sup>

## **Zusammenfassung und Ausblick**

Dank der Entwicklung schnellerer Berechnungsmethoden und leistungsfähigerer Computer hat sich die Simulation von Schwingungsspektren mit AIMD in den letzten Jahren erheblich weiterentwickelt. Neben neuen Ansätzen für die detaillierte Analyse von Spektren, die innovative Einblicke in die Struktur und Dynamik komplexer Verbindungen sowie deren Subsysteme und Wechselwirkung erlauben, wurden neue Methoden für die Berechnung von Spektren z.B. für chirale Systeme und Grenzflächen präsentiert. Für die Zukunft ist zu erwarten, dass Rechengeschwindigkeit und Genauigkeit dieser Methoden (z.B. durch effiziente Berechnung mit Hybrid-Austauschkorrelationsfunktionalen, Erweiterung auf Resonanzeffekte mittels Realzeitpropagierung<sup>20)</sup>) stetig verbessert werden und weitere Schwingungsspektroskopiearten für die AIMD erschlossen werden. Ausserdem bietet die Kombination mit maschinellem Lernen<sup>21)</sup> ein spannendes Feld für weitere Entwicklungen. Dies ebnet den Weg für eine tiefgehende Untersuchung einer Vielfalt von Systemen, was verschiedenste Bereiche nicht nur in der Chemie, sondern auch in der (Bio-)Physik sowie den Materialwissenschaften befruchten kann.

Prof. Dr. Sandra Luber, Universitaet Zuerich (Schweiz), Email:  
sandra.luber@chem.uzh.ch

## Referenzen

- 1) *R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 1985, 55, 2471; D. Marx, J. Hutter, Ab initio molecular dynamics: basis theory and advanced methods, Cambridge University Press, Cambridge 2009.*
- 2) *M. Thomas, M. Brehm, R. Fligg, P. Vöhringer, B. Kirchner, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 6608.*
- 3) *M.-P. Gaigeot, R. Spezia, Top. Curr. Chem. 2015, 364, 99; P. K. Gupta, A. Esser, H. Forbert, D. Marx, Phys. Chem. Chem. Phys. 2019, 21, 4975.*
- 4) *Y. Nagata, S. Yoshimune, C.-S. Hsieh, J. Hunger, M. Bonn, Phys. Rev. X 2015, 5, 021002; D. Lesnicki, M. Sulpizi, J. Phys. Chem. B 2018, 122, 6604.*
- 5) *A. Putrino, D. Sebastiani, M. Parrinello, J. Chem. Phys. 2000, 113, 7102; Q. Wan, L. Spanu, G. A. Galli, F. Gygi, J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 4124.*
- 6) *S. Luber, M. Iannuzzi, J. Hutter, J. Chem. Phys. 2014, 141, 094503.*
- 7) *N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt, Rev. Mod. Phys. 2012, 84, 1419.*
- 8) *S. Luber, J. Chem. Phys. 2014, 141, 234110.*
- 9) *M. Thomas, M. Brehm, B. Kirchner, Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 3207.*
- 10) *M. Thomas, B. Kirchner, J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 509.*
- 11) *A. Scherrer, R. Vuilleumier, D. Sebastiani, J. Chem. Phys. 2016, 145, 084101.*
- 12) *M. Brehm, M. Thomas, J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 3409.*
- 13) *S. Luber, J. Chem. Theory Comput. 2017, 13, 1254.*
- 14) *S. Luber, Habilitationsschrift 2016, Universitaet Zuerich.*
- 15) *P. Oulevey, S. Luber, B. Varnholt, T. Bürgi, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 11787.*

- 16) *S. Lubner*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 28751.
- 17) *M. Sulpizi, M. Salanne, M. Sprik, M.-P. Gaigeot*, J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 83; *Q. Wan, G. Galli*, Phys. Rev. Lett. 2015, 115, 246404.
- 18) *S. Lubner*, J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 5183.
- 19) *S. Lubner*, Chimia 2018, 72, 328; *S. Lubner*, Chimia 2018, 72, 508.
- 20) *J. Mattiat, S. Lubner*, J. Chem. Phys. 2018, 149, 174108.
- 21) *M. Gastegger, J. Behler, P. Marquetand*, Chem. Sci. 2017, 8, 6924.

#### Abbildungslegende:

Ausgewaehlte Forschungsrichtungen fuer AIMD-basierte  
Schwingungsspektroskopie

#### Biographie:

Sandra Lubner studierte an den Universitaeten Erlangen-Nuernberg und ETH Zuerich, wo sie 2007 das Chemie-Studium und 2009 ihre Promotion abschloss. Danach forschte sie am Biozentrum der Universitaet Basel und an der Yale University, bevor sie 2012 in die Industrie (BASF) wechselte. Anschliessend wurde sie Projektgruppenleiterin an der Universitaet Zuerich und stellte dort 2016 ihre Habilitationsschrift fertig. Seit 2017 ist sie SNF-Professorin an der Universitaet Zuerich. Ihre Forschungsinteressen umfassen die Entwicklung von statischen und dynamischen, aus der Quantenmechanik hergeleiteten Methoden mit Anwendungen auf den Gebieten der Chemie, (Bio-)Physik und den Materialwissenschaften. In den letzten Jahren standen neben neuen effizienten bzw. hochakkuraten Methoden auch innovative (dynamische) Ansaetze fuer Spektroskopie, Katalyse und in silico Design im Fokus.